

English Translation-in-part of
Japanese Examined Patent Publication No. 58147/1989

(page 3 right column lines 1 to 41)

In the present invention, it can include an usual additive to the calcium silicate molded article. It can use all well-known additives for the additive, for instance, fibrous matter, clays, cement, colloidal silica, alumina sol etc. For more detail, inorganic fiber such as asbestos, rock wool, glass fiber, ceramics fiber, carbon fiber, metal fiber, etc., synthetic fiber such as polyamide, polyester, etc., natural fiber such as pulp, cellulose, etc. can be used as the fibrous matter, kaolin, bentonite, pyrophirite, etc. can be used as the clays, Portland cement, alumina cement, calcium sulfate, etc. can be used as the cement. There are two methods for adding these additives, one is the method adding these additives to the material slurry (so-called first-in method) and another is the method for adding these additives to calcium silicate crystal slurry (so-called last-in method). As in the first-in method, inorganic fiber is ordinary used and as in the last-in method, various additives can be used.

The present invention is specifically explained by showing Examples or Comparative Examples as follows. In the following examples, the terms "part" and "%" mean "part by weight" and "weight percent".

Example 1

The sedimentation volume of milk of calcium obtained by mixing 41.42 parts of burnt lime (CaO 95.0%) with 497 parts of 80°C

warm water is 4.5ml. A slurry obtained by mixing 0.0518 parts (0.0592%) of sepiolite (made in China) with 200 times water for 2 minutes by using mixer and a slurry obtained by mixing 46.08 parts of ferrosilicone dust (SiO_2 91.5%) which mean particle size is $0.25\mu\text{m}$ with 20 times water for 2 minutes by using homomixer are added to the above milk of calcium, water is added to adopt the amount of water as 24 times of solid content and then the material slurry is prepared.

The crystal slurry is obtained by 2-hour hydrothermal crystallization method which condition for agitation is 40 rpm in autoclave which pressure of saturated vapor is 15 kg/cm^2 and temperature is 200.4°C . After drying these crystal slurries at 100°C , 24 hours and then, X-ray analysis is done for these dried crystal slurries, it is identified that these crystals are xonotlite crystals.

⑨ 日本国特許庁(JP)

⑩ 特許出願公告

⑫ 特 許 公 報 (B 2)

平1-58147

⑮ Int. Cl. 4

識別記号

庁内整理番号

⑭ 公告 平成1年(1989)12月8日

C 04 B 28/18

6602-4G

発明の数 2 (全6頁)

⑮ 発明の名称 珪酸カルシウム成形体の製法

⑯ 特 願 昭57-129425

⑰ 公 開 昭59-21558

⑱ 出 願 昭57(1982)7月23日

⑲ 昭59(1984)2月3日

⑳ 発 明 者 高 橋 輝 岐阜県各務原市尾崎南町3丁目35

㉑ 発 明 者 柴 原 数 雄 岐阜県本巣郡糸貫町見延1386番地14号

㉒ 発 明 者 迫 田 豊 彦 岐阜県本巣郡穂積町大字稲里201番4号

㉓ 出 願 人 日本インシュレーション株式会社 大阪府大阪市浪速区大国1丁目1番6号

㉔ 代 理 人 弁理士 三 枝 英 二 外2名

審 査 官 青 山 紘 一

1

2

㉕ 特許請求の範囲

1 珪酸原料と石灰原料とを山皮の共存下に水に懸濁せしめて原料スラリーを調製し、攪拌下に加熱加圧して水熱合成反応せしめて珪酸カルシウム結晶スラリーを得、次いでこれにアルミニウム化合物を添加し成形乾燥することを特徴とする珪酸カルシウム成形体の製法。

2 珪酸原料と石灰原料とを山皮の共存下または不存在下に水に懸濁せしめて原料スラリーを調製し、攪拌下に加熱加圧して水熱合成反応せしめて珪酸カルシウム結晶スラリーとなし、次いで山皮及びアルミニウム化合物を添加して成形乾燥することを特徴とする珪酸カルシウム成形体の製法。

発明の詳細な説明

本発明は珪酸カルシウム成形体及びその製法に関する。

珪酸カルシウム成形体は軽量であること、断熱性に優れていること、耐火性の大きいこと、その他数多くの特徴と有するがために各種の分野に於いて広く利用されている。また珪酸カルシウムの結晶の種類としても各種のものが広く利用されており、たとえば代表的なものとしてトベルモライト族のものやワラストナイト族のもの等を例示することが出来る。

本発明者は珪酸カルシウム成形体について従来から研究を続けて来たが、この研究に於いて、珪

酸カルシウム成形体の従来公知の製法の一つである方法即ち珪酸原料、石灰原料及び水から調製した原料スラリーを加圧下加熱攪拌しながら合成反応を行なわしめて珪酸カルシウム結晶の水性スラリーを得、該珪酸カルシウム結晶の水性スラリーを成形、乾燥する方法に於いて山皮及びアルミニウム化合物を該珪酸カルシウム結晶の水性スラリーに添加するときは、得られる成形体の常温乾燥収縮が著しく低下することが判明した。またこの研究に於いて、原料スラリーにその固形分に対し山皮を特定量共存せしめると、得られる珪酸カルシウム成形体の曲げ強さも著しく大きくなり、また珪酸カルシウム結晶スラリーに山皮を添加することにより成形体の曲げ強さ、焼成後の残存強度率が著しく向上することが見出された。

本発明はこれ等新しい知見に基づき完成されている。即ち本発明は珪酸原料と石灰原料とを山皮の共存下に水に懸濁せしめて原料スラリーを調製し、攪拌下に加熱加圧して水熱合成反応せしめて珪酸カルシウム結晶スラリーを得、次いでこれにアルミニウム化合物を添加し成形乾燥することを特徴とする珪酸カルシウム成形体の製法、及び珪酸原料と石灰原料とを山皮の共存下または不存在下に水に懸濁せしめて原料スラリーを調製し、攪拌下に加熱加圧して水熱合成反応せしめて珪酸カルシウム結晶スラリーとなし、次いで山皮及びア

3

ルミニウム化合物を添加して成形乾燥することを特徴とする珪酸カルシウム成形体の製法に係るものである。

本発明の大きな特徴の一つは珪酸カルシウム結晶スラリーに山皮及びアルミニウム化合物を添加することである。これに依り得られる珪酸カルシウム成形体の常温に於ける乾燥収縮就中厚み方向の乾燥収縮が著しく小さくなる。

本発明の他の大きな特徴は原料スラリーに山皮を特定量即ち原料スラリーの固形分中に0.01~0.4%含有せしめるときは得られる成形体の曲げ強さが大きくなると共に、山皮を珪酸カルシウム結晶スラリーに添加するときには得られる成形体の焼成後の残存強度が著しく向上することである。

本発明をその製法に基づいて下記に説明する。まず珪酸原料、石灰原料及び水とから、または山皮を原料スラリーに含有せしめる場合には山皮とから原料スラリーを調製する。珪酸原料としては結晶質並びに非晶質珪酸原料いずれも使用出来、前者としては結晶質珪酸を主成分とするものが広く使用出来、たとえば珪砂、珪石、珪岩等を、また後者としては非晶質珪酸を主成分とする各種の非晶質珪酸が使用出来、具体的にはたとえば珪藻土、ホワイトカーボン、シリカフラワー、シリコンダスト等を例示出来る。

また石灰原料としては各種の石灰原料が使用出来、具体的には生石灰、消石灰、カーバイト滓等を挙げることが出来る。山皮とは含水珪酸マグネシウム系鉱物であり、たとえばセピオライト、パリゴルスカイト、アタパルジヤイトを代表例として挙げることが出来る。通常、マウンテンレザー、マウンテンコルク、メルシヤム（海泡石）等と呼ばれているものである。また山皮は原石でもあるいは市販品でもいづれでも良い。また山皮には一部炭酸カルシウム等が混入している場合があるが、この様な場合にはこれを粉碎若しくは分離して使用するのが好ましい。この際山皮の添加量は原料スラリーの固形分に対し0.01~0.4重量%好ましくは0.03~0.3重量%である。この際0.01重量%に達しない場合は得られる成形体の曲げ強度の向上が充分ではなく、また逆に0.4重量%よりも多くなると、同じく成形体の曲げ強さが低下する傾向がある。水量は固形分に対し重量で15倍以上好ましくは18~40倍程度である。

4

かくして調製された原料スラリーは次いで攪拌下加圧加熱されて珪酸カルシウム結晶のスラリーとされる。この際の条件は飽和水蒸気圧5 kg/cm²以上であり、反応時間はその蒸気圧並びに目的とする珪酸カルシウム結晶の種類に応じて適宜に選択され、たとえばトベルモライトの場合飽和水蒸気圧12 kg/cm²で3時間、8 kg/cm²で6時間程度である。またゾーノトライトの場合は15 kg/cm²で2時間、12 kg/cm²で4時間程度である。

この水熱合成反応に依り珪酸カルシウム結晶が多数絡合してほぼ球状の二次粒子が多数水に分散した珪酸カルシウム結晶スラリーが得られる。この際原料スラリー中に山皮が含有されている場合は上記二次粒子中に山皮が混入されていることとなる。

上記の如く本発明に於いては珪酸カルシウム結晶の二次粒子が多数水に分散した水性スラリーが製造されるが、この際使用する珪酸原料と石灰原料の種類の組合せにより得られる上記二次粒子の密度が異なつて来る。たとえば結晶質珪酸原料を使用する場合に於ては石灰原料として特に沈降容積5 ml以上という特殊な石灰乳を使用すると0.1 g/cm³程度の軽量の二次粒子も取得出来るという利点があり、また上記の如く特殊な石灰乳を使用しない場合は、0.1 g/cm³程度の軽量なものは得がたく、これよりも密度の大きい二次粒子が取得出来る。また非晶質珪酸原料を使用する場合に於いては通常の石灰原料を使用しても0.1 g/cm³程度の軽量の二次粒子が取得出来、また沈降容積5 ml以上という上記特殊な石灰乳を使用すると実に密度0.04 g/cm³程度という極めて超軽量の二次粒子が取得出来る。

沈降容積が大きいということは石灰が良く水に分散して安定な状態にあること即ち極端に細かい粒子より成り、従つて高い反応性を示すことを意味する。沈降容積が5 ml以上の石灰乳を製造する方法自体は二義的なものであり特に制限されない。この石灰乳の沈降容積は原料とする石灰石自体、石灰製造時の焼成温度、石灰を水に消和するときの水の量、そのときの温度、そのときの攪拌条件等に左右され、就中消和等の温度並びに攪拌条件により大きく影響を受けるが、いずれにせよ通常の石灰乳の製造方法では目的とする沈降容積5 ml以上の石灰乳を得ることは出来ない。而して

5

沈降容積 5 ml 以上の石灰乳は例えば代表的には、水対石灰分（固形分）比を 5 倍（重量）以上として好ましくは 60°C 以上の温度で高速乃至強力攪拌するか、または湿式磨砕機を利用して湿式磨砕し、これを静置分散させれば良い。たとえばホモミキサーの如き激しい攪拌によつて上記所望の石灰乳を取得出来る。攪拌速度並びに攪拌強さは攪拌時の温度を高くして並びに時間を長くすれば一般に下げることが出来る。たとえば 20°C で消和した石灰乳でもこれを長時間ホモミキサーで攪拌すると所期の石灰乳とすることが出来る。また攪拌機としては各種のものが使用され邪魔板を有しているものでも又はこれの無いものでも使用出来る。

本発明に於いてはかくして得られた珪酸カルシウム結晶スラリーにアルミニウム化合物を添加する。この際使用されるアルミニウム化合物としては珪酸カルシウム結晶と反応して水不溶性乃至難溶性のカルシウム塩を生成する化合物が使用出来、たとえば硫酸アルミニウム（無水塩及び含水塩を含む）、リン酸アルミニウム、リン酸水素アルミニウム等を例示出来る。これ等アルミニウム化合物は結晶スラリー中の固形分及びアルミニウム化合物の合計重量中に無水物基準で 1~15 重量% 好ましくは 1~10 重量% 程度添加する。この際アルミニウム化合物の添加量が 1 重量% に達しない場合は所期の効果が期待し難く、また 15 重量% より多くなると、乾燥収縮が逆に大きくなる傾向がある。

また本発明に於いては珪酸カルシウム結晶スラリーに山皮を添加することも出来る。この添加により得られる成形体の焼成後の残存強度を向上せしめることが出来る。この際山皮は結晶スラリー中の固形分及び山皮の合計重量中に 0.4~15 重量% 程度である。

この際 0.4 重量% に達しない場合は上記効果が充分發揮されず、また 15 重量% よりも多くなつてもより以上の効果は期待出来ないばかりでなく、含有量の増大につれて成形体の乾燥収縮が大きくなる傾向があり好ましくない。この様に珪酸カルシウム結晶の水性スラリーに山皮を添加する場合は山皮は珪酸カルシウム結晶の二次粒子内には存在せず、該二次粒子と接してまたは接せずに水中に均一に分散している。

6

本発明に於いては珪酸カルシウム成形体に通常の添加材を含有せしめることが出来、この際の添加材としては従来から使用されて来たものがいずれも使用出来、たとえば繊維質物質、粘土類、セメント、コロイダルシリカ、アルミナゾル等を例示出来、更に詳しくは繊維質物質としては石綿、岩綿、ガラス繊維、セラミックファイバー、炭素繊維、金属繊維等の無機質繊維、ポリアミド、ポリエステル等各種合成繊維やパルプ、セルロース等の各種天然繊維の如き有機質繊維を例示出来、また粘土類としてはたとえばカオリン、ベントナイト、パイロフィライト等を、セメントとしてはたとえばポルトランドセメント、アルミナセメント、石膏等を例示出来る。これ等添加材を含有せしめる手段としては、原料スラリーに添加材を添加する手段（以下先入れ手段という）と、珪酸カルシウム結晶スラリーに添加材を添加する手段（後入れ手段という）とがあり、先入れ手段の場合は通常無機質繊維が使用され、後入れ手段の場合は広く各種の添加材が使用出来る。

以下に実施例並びに比較例を示して本発明を具体的に説明するが、下記例に於いて部または% とあるは特にことわらないかぎり重量部または重量% を示す。

実施例 1

生石灰（CaO 95.0%）41.42 部を 80°C の温水 497 部中で消和して得た石灰乳の沈降容積は 4.5 ml であった。上記石灰乳に 0.0518 部（0.0592%）、のセピオライト（中国産）を 200 重量倍の水でミキサーにて 2 分間分散させて得たスラリーと平均粒子径 0.25 μ m のフェロシリコンダスト（SiO₂ 91.5%）46.08 部を 20 重量倍の水でホモミキサーにて 2 分間分散させて得たスラリーを加え、更に水を加えて全体の水量を固形分の 24 重量倍となるように混合して原料スラリーを得た。次いでこれらを飽和水蒸気圧 15 kg/cm²、温度 200.4°C でオートクレーブ中で回転数 40 r.p.m で攪拌翼を回転しながら 2 時間水熱合成反応を行つて結晶スラリーを得た。これらの結晶スラリーを 100°C で 24 時間乾燥して X 線回折分析した所、ゾーノトライト結晶であることを確認した。

次いで、上記結晶スラリーに、スラリー中の固形分を基準とし、添加材としてガラス繊維 7 部、パルプ 5 部、ポルトランドセメント 3 部及び硫酸

アルミニウム含水塩 ($\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$) を無水物基準で下記第 1 表に示される比率で加えてプレス成形し、 120°C で 20 時間乾燥して成形体を得*

*た。得られた成形体の物性は下記第 1 表の通りであつた。

第 1 表

No.	混合比率(部)		物 性			1000°C-3hr 焼成後の残存強度率 (%)
	結晶スラリー (固形分)	硫酸アルミニウム含 水塩(無水物基準)	密 度 (g/cm^3)	曲げ強さ (kg/cm^2)	乾燥収縮率 (%)	
1	85	0	0.106	7.24	0.67	38.4
2	83	2	0.107	7.29	0.33	37.9
3	81	4	0.105	7.15	0.20	38.7

残存強度率は下記式によつて求めた。

$$\text{残存強度率}(\%) = \frac{\text{焼成後の曲げ強さ}}{\text{焼成前の曲げ強さ}} \times 100$$

実施例 2

生石灰 ($\text{CaO}95.0\%$) 41.42部を 80°C の温水497部中で消和して得た石灰乳の沈降容積は4.4mlであつた。上記石灰乳に平均粒子径 $0.25\mu\text{m}$ のフェロシリコンダスト ($\text{SiO}_291.5\%$) 46.08部を20重量倍の水でホモミキサーにて2分間分散させて得たスラリーを加え、更に水を加えて全体の水量を固形分の24重量倍となるように混合して原料スラリーを得た。次いでこれを飽和水蒸気圧 $15\text{kg}/\text{cm}^2$ 、温度 200.4°C でオートクレーブ中で回転数40r.p.mで攪拌翼を回転しながら2時間水熱合成反応を行つて、ゾーノライト結晶よりなるスラリー

を得た。

次いで上記結晶スラリーに、スラリー中の固形分を基準とし、添加材としてガラス繊維7部、バルブ5部ポルトランドセメント3部及び硫酸アルミニウム含水塩 ($\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$) を無水物基準で及び所定量のセピオライト (中国産、炭酸カルシウムが一部混在している) を100重量倍の水でミキサーにて2分間分散させて得たスラリーを第2表に示される比率で加えて、プレス成形し、 120°C で 20 時間乾燥して成形体を得た。得られた成形体の物性は下記第 2 表の通りであつた。

第 2 表

No.	混合比率(部)			物 性			1000°C-3hr 焼成後の残存 強度率 (%)
	結晶ス ラリー (固形分)	硫酸アルミニ ウム含水塩	セピオ ライト	密 度 (g/cm^3)	曲げ強さ (kg/cm^2)	乾燥収縮 率 (%)	
1	85	0	0	0.107	5.44	0.53	38.9
2	82	2	1	0.104	6.63	0.37	47.3
3	80	4	1	0.104	6.90	0.33	47.6
4	76	8	1	0.105	6.71	0.27	46.9
5	81	2	2	0.103	7.95	0.47	51.3
6	79	4	2	0.105	8.04	0.33	50.5
7	75	8	2	0.106	7.73	0.27	52.4
8	75	2	8	0.104	7.78	0.53	53.1
9	73	4	8	0.107	8.67	0.47	52.5

No.	混合比率(部)			物 性			1000℃-3hr 焼成後の残存 強度率 (%)
	結晶スラ リー (固形分)	硫酸アルミニ ウム含水塩	セピオ ライト	密 度 (g/cm ³)	曲げ強さ (kg/cm ²)	乾燥収縮 率 (%)	
10	69	8	8	0.108	7.84	0.47	51.9
11	63	20	2	0.108	3.47	0.73	
12	63	2	20	0.107	6.97	1.78	

但しNo.1、No.11及びNo.12は比較例を示す。

尚硫酸アルミニウム含水塩は10%の水溶液で添加した。

実施例 3

生石灰 (CaO95.4%) 45.83部を80℃の温水550部中で消和し、ホモミキサーにて3分間水中で分散させて得た石灰乳の沈降容積は18.5mlであった。上記石灰乳に平均粒子径9 μ mの珪石粉末 (SiO₂94.06%) 49.63部を加え、更に杉を加えて全体の水量を固形分の22重量倍となるように混合して原料スラリーを得た。次いでこれを飽和水蒸気圧15kg/cm²、温度200.4℃でオートクレーブ中

*るスラリーを得た。

次いで上記結晶スラリーに、スラリー中の固形分を基準とし、添加材としてガラス繊維7部、パルプ5部、ポルトランドセメント3部及び各種アルミニウム化合物を無水物基準で及び所定量のセピオライト (武田薬品製、商品名、エードプラス ML-100D) を100重量倍の水でミキサーにて2分間分散させて得たスラリーを第3表に示される比率で加えて、プレス成形し、120℃で20時間乾燥して成形体を得た。得られた成形体の物性は下記第3表の通りであった。

第 3 表

No.	混合比率(部)			物 性			1000℃-3hr 焼成後の残存 強度率 (%)
	結晶スラ リー (固形分)	アルミニウム化合物の 種類と添加量	セピオ ライト	密 度 (g/cm ³)	曲げ強さ (kg/cm ²)	乾燥収縮 率 (%)	
1	85	0	0	0.108	4.61	0.58	53.7
2	81	硫酸アルミニウム 含水塩Al ₂ (SO ₄) ₃ · 18H ₂ O 2	2	0.106	5.84	0.47	63.9
3	79	同 上 4	2	0.105	6.03	0.20	64.1
4	79	同 上 2	4	0.107	6.82	0.53	72.1
5	77	同 上 4	4	0.105	6.45	0.33	70.3
6	79	硫酸アルミニウム 無水塩Al ₂ (SO ₄) ₃ 4	2	0.107	5.98	0.27	64.0
7	79	リン酸アルミニウ ム 4	2	0.104	5.82	0.33	63.8

但しNo.1は比較例を示す。

又No.2～7に於いてアルミニウム化合物は10%の水溶液若しくは懸濁液の状態で添加した。

実施例 4

石灰乳の沈降容積が41.3mlのものをを用いる以外は実施例3と同様にして合成したゾーノライト

結晶スラリーに、スラリー中の固形分を基準とし、添加材としてガラス繊維7部、パルプ5部、ポルトランドセメント3部及び硫酸アルミニウム

11

12

含水塩 ($\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$) を無水物基準で及び2部のセピオライト (中国産) を100重量倍の水でミキサーにて2分間分散させて得たスラリー

を第4表に示される比率で加えて、プレス成形し、120℃で20時間乾燥して成形体を得た。得られた成形体の物性は下記第4表の通りであつた。

第 4 表

No.	混合比率(部)			物 性		
	結晶スラリー (固形分)	硫酸アルミニウム含水塩	セピオライト	密 度 (g/cm^3)	曲げ強さ (kg/cm^2)	乾燥収縮率 (%)
1	85	0	0	0.117	6.57	1.32
2	81	2	2	0.115	7.91	0.73
3	79	4	2	0.118	7.75	0.67
4	75	8	2	0.114	7.90	0.40

但しNo.1は比較例を示す。

又No.2～4に於いては硫酸アルミニウム含水塩を10%の水溶液で添加した。